

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23482 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/06,
C08L 75/06, C08G 18/61, 18/80

Rainer [DE/DE]; Am Bandsbusch 29 F, 40723 Hilden
(DE). HEMEL, Richard [DE/DE]; Holunderweg 27,
40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09010

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. September 2000 (15.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, CZ, HU, JP,
PL, RO, SK, TR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 45 848.0 24. September 1999 (24.09.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEFRINGHAUS,

(54) Title: COATING MEANS FOR ELASTOMERS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL FÜR ELASTOMERE

(57) Abstract: Disclosed are aqueous polyurethane compositions which contain at least one aqueous polyurethane dispersion, at least one compound with blocked isocyanate groups, at least one means for improving the sliding behaviour, at least one surface-active and flow-control agent as well as optionally conventional bonding agents, dyes and/or pigments. Said aqueous polyurethane dispersions are useful for coating elastomers for obtaining a surface that has a very low coefficient of friction. Elastomer components that are coated according to the invention are useful for sealing window channels, for moveable glass components and/or as profiled joints in vehicle manufacturing, preferably in automobile manufacturing.

(57) Zusammenfassung: Es werden wässrige Polyurethanlack-Zusammensetzungen beschrieben, die mindestens eine wässrige Polyurethandispersion, mindestens eine Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen, mindestens ein Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens, mindestens ein Netz- und Verlaufsmittel sowie ggf. übliche Haftvermittler, Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten. Diese wässrigen Polyurethanlack-Dispersionen eignen sich zum Beschichten von Elastomeren zur Erzielung einer Oberfläche, die einen sehr niedrigen Reibungskoeffizient hat. Derartig beschichtete Elastomerteile eignen sich zur Abdichtung von Fensterschächten, für bewegliche Glasteile und/oder als Dichtungsprofile im Fahrzeugbau, vorzugsweise im Automobilbau.

WO 01/23482 A1

"Beschichtungsmittel für Elastomere"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Beschichtungsmittel für Elastomere, das als reibungsvermindernder Überzug auf elastomeren Formkörpern geeignet ist. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf wässrige Polyurethan-Zusammensetzungen, die nach dem Aufbringen auf übliche Dichtungs- Profile aus Elastomeren einen niedrigen Reibbeiwert bewirken.

Für eine Vielzahl von technischen Anwendungen, insbesondere für die Abdichtung von Fensterschächten für bewegliche Glasteile sowie für Glas-Laufschienen für Glasfenster bei Fahrzeugen, insbesondere Motorfahrzeugen, werden Elastomere benötigt, die eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen müssen. Sie müssen eine hohe Wärmefestigkeit und Wetterbeständigkeit unter den unterschiedlichsten Klimabedingungen aufweisen. Die Oberfläche dieser Elastomeren muß, besonders bei der Halterung und Führung von beweglichen Glasfenstern, einen sehr niedrigen Reibungskoeffizient (Reibbeiwert) aufweisen, damit das leichte Öffnen und Schließen der beweglichen Fenster ermöglicht wird. Üblicherweise werden die Elastomerteile an den Oberflächen, auf denen das bewegliche Glas gleitet mit einem Film beschichtet, der eine verbesserte Gleitfähigkeit als das unbeschichtete Elastomer gegenüber dem Glas aufweist. Zur Verbesserung der Gleitfähigkeit dieser Beschichtung sind die verschiedensten Verfahren bekanntgeworden.

In der DE-A-3335150 wird eine Polyurethanbeschichtung vorgeschlagen, die in das Bindemittel Kugeln oder andere Partikel eingebettet hat, die größer als die Schichtdicke des Bindemittels sind. Als derartige „Abstandshalter“ kommen Teilchen aus Glas, Aluminium, Polypropylen oder Polyvinylchlorid in Betracht. Ein

prinzipieller Nachteil bei dieser Vorgehensweise besteht darin, daß die Berg- und Tal-Struktur des Abstandshalter enthaltenen Lacks keine optimale Abdichtung bewirkt, so daß Fahrtwind eindringen kann, durch den Geräusche verursacht werden, die nicht erwünscht sind. Weiterhin wird als Nachteil empfunden, daß die Oberfläche der so lackierten Elastomerteile keine optisch glatte glänzende Oberfläche bildet, sondern wie feiner Schmirgelleinen aussieht.

Ein weiteres, in der US-A-4572875 und US-A-4572871 beschriebenes Verfahren besteht darin, dem Gleitlack Silikone oder Fluorharze beizumengen. Derartige Lacke haben den Nachteil, daß sie unter extremen Witterungsbedingungen, wie Hitze, Kälte, Wind und Nässe, denen das Elastomerteil üblicherweise ausgesetzt ist, an den beigemengten Silikonen und Fluorharzen verarmen, was zu einer Verminderung der Gleitfähigkeit des Elastomerteils gegenüber Glas führt und daher unerwünscht ist. Desweiteren wird als Nachteil empfunden, daß es sich bei den Silikonen um Öle handelt, von denen bekannt ist, daß sie als Trennmittel wirken. Derartige Trennmittel werden aufgrund ihrer charakteristischen Stoffeigenschaften relativ leicht verschleppt und können beispielsweise in der Montage, etwa beim Verkleben und beim Lackieren von Karosserieteilen, zu Schwierigkeiten führen. Der Einsatz und Gebrauch von nicht festgebundenen Silikonölen ist daher von den Automobilherstellern nicht erwünscht.

Die DE-A-3503479 schlägt zur reibungsvermindernden Filmbeschichtung eine Anstrichmasse vor, die ein Polyurethanprepolymer, erhalten durch Umsetzung eines Polyesterpolyols mit terminalen Hydroxylgruppen mit einem organischen Diisocyanat mit einem Molverhältnis von NCO/OH von 0,6/1 bis 0,95/1 sowie ein Ricinusölpolyol und ein Urethan-Prepolymer mit terminalen Isocyanatgruppen. Desweiteren soll diese Anstrichmasse ein Fluorkohlenstoffharz enthalten und ein flüssiges Silikonöl sowie eine untergeordnete Menge an Füllstoffen und/oder Pigmenten. Die Beschichtungsmasse wird dabei in Form einer Lösung der Bindemittelkomponenten in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt. Es werden keine Angaben darüber gemacht, ob dieses Bindemittelsystem als

einkomponentiges oder mehrkomponentiges System für den Anwender konfektioniert werden kann.

In der EP-A-655488 wird eine Urethan-Harz-basierende Beschichtungsmasse zur Reibungsverminderung vorgeschlagen, die einen Polyurethanlack beschreibt, enthaltend ein Polyol und einen Isocyanathärter sowie ein polymeres Pulver aus 11-Nylon und/oder 12-Nylon mit einem Schmelzpunkt unterhalb der Vulkanisationstemperatur und einem Löslichkeitsparameter, der mindestens um 0,5 größer ist als der Löslichkeitsparameter des Urethanlacks. Das polymere Pulver soll dabei einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich zwischen 5 und 500 µm haben. Auch diese Schrift macht keine Aussagen darüber, ob derartige Beschichtungszusammensetzungen als lagerstabile einkomponentige Formulierung darstellbar ist.

Die US-A-5558741 beschreibt eine Methode zur Herstellung eines Fensterdichtungs-Profils bei der das elastomere Dichtprofil extrudiert wird, anschließend wird die Oberfläche des elastomeren Dichtprofils für 0,5 bis 60 Sekunden mit einer UV-Strahlung von etwa 0,2 bis 40 Joule bestrahlt. Danach wird die so bestrahlte Oberfläche mit einer reibungsvermindernden Beschichtung bestehend aus einem Harzbindemittel und einem Schmiermittel-Pigment beschichtet. Als vorzugsweise zu verwendende Gleitmittel werden Fluorkohlenwasserstoffpolymere wie PTFE oder Silikonschmiermittel genannt. Über die Bindemittel werden keine näheren Angaben gemacht, es wird nur gesagt das diese von der Firma Acheson Industries Inc. unter dem Handelsnamen „EMRALON“ erhältlich sind.

Die DE-A-19608057 beschreibt einen mit Wasser verdünnbaren Dichtungsstreifen-Überzug, umfassend ein 2- oder 3-Komponenten-System, enthaltend eine Silikon-Emulsions-Grundlage, ein die Bad-Lebensdauer verlängermendes Mittel auf der Basis einer Polyurethan-Dispersion sowie eine Vernetzer-Zusammensetzung auf der Basis eines silikon- oder nicht silikonartigen

organischen Epoxidharzes, das vorzugsweise weiterhin ein organisches Lösungsmittel enthält.

Die DE-A-19520278 offenbart 1- oder 2-Komponenten-Urethanlacke zur Beschichtung von Elastomeren, enthaltend Polyurethanprepolymere mit im Mittel zwei oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül, die durch Vermischen von Alkoholen der Funktionalität 2 oder größer mit einem Überschuß an Isocyanat-Verbindungen der Funktionalität 2 und größer und Lösungsmittel hergestellt werden und zur Gleitverbesserung eine extrem hohe Menge einer Eisenoxid-haltigen Verbindung enthalten.

Gegenstand der EP-A-0375923 sind feuchtigkeitshärtende Ein-Komponenten-Polyurethanlacke zur Beschichtung von Elastomeren, enthaltend Polyurethanprepolymere mit im Mittel 2 oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül, hergestellt durch Vermischen von Alkoholen der Funktionalität 2 und größer mit einem Überschuß an Isocyanatverbindungen der Funktionalität 2 und größer und Lösungsmitteln, wobei zur Gleitverbesserung reaktive Polysiloxane und reaktive Tenside eingesetzt werden, wobei die Tenside Verbindungen mit einem perfluorierten Alkylrest, welcher 6 bis 12 C-Atome enthält, und einer nicht-fluorierten hydrophilen Gruppe mit einer gegenüber Isocyanat-terminierten Lackbestandteilen reaktiven Gruppe sind. Derartige Lacke können vorzugsweise weitere Hilfsstoffe wie beispielsweise Verzögerer, Beschleuniger, Stabilisatoren und Pigmente enthalten. Derartige Filme können allerdings nur in sehr dünnen Schichten aufgetragen werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einkomponentige wässrige Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Elastomeren bereitzustellen, die es erlauben, eine einwandfreie Lackierung des Elastomerteils zu erzielen und dabei gleichzeitig einen sehr niedrigen Reibbeiwert zu bewirken. Außerdem sollten die Abriebbeständigkeit dieser Beschichtungen und die Medienbeständigkeit gegenüber dem Stand der Technik verbessert werden.

Die Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen, sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung einer geeigneten Polyurethan-Lackzusammensetzung, die ein wirksames Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige, einkomponentige Polyurethanlack-Zusammensetzungen zur Beschichtung von Elastomeren, die mindestens eine wässrige Polyurethandispersion, eine Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen, ein Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens (Reibbeiwertes bzw. Reibungskoeffizienten), mindestens ein Netz- und Verlaufsmittel sowie gegebenenfalls übliche Haftvermittler, Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Elastomeroberflächen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:

- Reinigen der Elastomeroberfläche, falls erforderlich,
- Aufbringen einer Haftvermittlerschicht auf die Elastomeroberfläche, falls erforderlich,
- Beschichten der Elastomeroberfläche mit einer Zusammensetzung enthaltend mindestens eine wässrige Polyurethandispersion, eine Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen, ein Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens, mindestens ein Netz- und Verlaufsmittel sowie weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei die Beschichtung durch Tauchen der Elastomerteile oder durch Sprühauftrag erfolgt,
- Trocknen des Elastomerteils bei Temperaturen von 50°C bis 200°C, vorzugsweise bei 90°C bis 180°C für 0,5 bis 15 Minuten, wobei nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile das Bindemittelsystem durch chemische Reaktion vernetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung derartig beschichteter Elastomerteile zur Abdichtung von Fensterschächten für bewegliche Glasteile und/oder als Dichtungsprofile im Automobilbau, beispielsweise als Dichtungsprofile für Türen, Kofferraumdeckel, Schiebedächer oder Motorhauben.

Als Polyurethan-Dispersionen können im Prinzip alle aliphatischen PU-Dispersionen eingesetzt werden, die auf der Basis von Polyestern oder Polycarbonaten und aliphatischen Polyisocyanaten aufgebaut sind. Dabei enthalten diese Polyurethan-Dispersionen Bindemittel, die im Wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr enthalten, sie können jedoch selbstvernetzende Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kombinationen von Polyurethan-Dispersionen auf der Basis von aliphatischen Polyisocyanaten und Polycarbonaten sowie auf der Basis von aliphatischen Polyisocyanaten und Polyestern. Diese Polyurethanbindemittel sind bekannt und gängige Handelsprodukte, sie werden vorzugsweise für wasserbasierte Lackierungen eingesetzt.

Als Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen können alle an sich bekannten, vorzugsweise aliphatischen Polyisocyanat-Derivate mit blockierten Isocyanatgruppen eingesetzt werden.

Konkrete Beispiele für derartige blockierte Polyisocyanat-Derivate sind Reaktionsprodukte von niedermolekularen Diolen und/oder Triolen wie beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, Trimethylolpropan, Glycerin und dergleichen mit einem stöchiometrischen Überschuß von Diisocyanaten wie, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat

(HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI) mit anschließender Blockierung der freien Isocyanatgruppen. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Biuretisierungs- oder Isocyanuratisierungs-Produkten der vorgenannten Diisocyanate, gefolgt von der Blockierung der freien Isocyanatgruppen.

Die einzusetzenden Blockierungsmittel werden ausgewählt aus Aldoximen, Ketoximen, Lactamen, Imidazolverbindungen, β -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Malonsäure-dialkylester oder Acetessigester. Weitere an sich bekannte Blockierungsmittel können Alkohole, Phenole, insbesondere Alkylphenole, Thioalkohole, Thiophenole, sekundäre Amine, Amide, Imide oder Hydroxamsäureester sein. Diese Blockierungsgruppen werden dann beim Aushärten bzw. Vernetzen des Bindemittelsystems, ggf. unter Mitwirkung von Katalysatoren, freigesetzt so daß die dann frei werdenden Isocyanatgruppen mit anderen reaktiven Gruppen wie z.B. Hydroxylgruppen, Epoxigruppen, Aminogruppen oder Carboxylgruppen aus anderen Bindemittelbestandteilen reagieren können und so zum Molekulargewichtsaufbau bzw. zur Vernetzung des Bindemittelsystems beitragen.

Als Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens der erfindungsgemäßen Polyurethanlack-Zusammensetzung können pulverförmige Fluorpolymere, insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE) sowie Copolymere des Perfluorethylens mit anderen olefinisch ungesättigten Comonomeren die fluorhaltig sein können aber nicht sein müssen, pulverförmige Dialkylsiloxan-Polymere und/oder- Copolymere oder deren Mischungen. Bei den pulverförmigen Polydialkylsiloxanen werden vorzugsweise Polydimethylsiloxanpulver eingesetzt. Weiterhin können Emulsionen eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, eines epoxifunktionellen Polydimethylsiloxans oder eines hydroxialkylfunktionellen Polydimethylsiloxans, ggf. als Mischung verschiedener Emulsionen und/oder zusammen mit den vorgenannten pulverförmigen Fluorpolymeren oder

Siloxanpolymeren eingesetzt werden. Wichtig ist bei der Verwendung von Emulsionen eines Polydimethylsiloxans, das sie mindestens eine organofunktionelle Gruppe pro Molekül einhalten, die befähigt ist mit den reaktiven Gruppen des Bindemittels – insbesondere mit den blockierten Isocyanatgruppen – während des Trocknungsvorganges bzw. des Aushärtungsprozesses chemisch zu reagieren, so daß die Polydimethylsiloxankette in das Bindemittelsystem chemisch fest eingebunden wird und nicht migrationsfähig ist.

Netz- und Verlaufsmittel im Sinne dieser Erfindung sind alle in der Lacktechnik üblichen wichtigen Additive, hierzu gehören Netz- und Dispergiermittel, ggf. Verdickungsmittel, Entschäumer, ggf. Biozide, Filmbildehilfsmittel sowie Gleitmittel. Als Netz- und Dispergiermittel können dabei die üblichen niedermolekularen oder auch polymeren Dispergiermittel eingesetzt werden. Beispielhaft erwähnt seien anionische Tenside, nichtionische Tenside oder ggf. auch kationische Tenside. Weiterhin können die polyethermodifizierten niedermolekularen Polydimethylsiloxane als Benetzungshilfsmittel eingesetzt werden. Entschäumer reichern sich bekanntlich an der Oberfläche des flüssigen Lacks oder Lackfilms in außerordentlich dünnen Schichten an und unterdrücken dort die Bildung von Schaumblasen oder bringen bereits gebildeten Schaum zum zerfallen. Als wirkungsvolle Entschäumer können Produkte auf der Basis von natürlichen oder synthetischen Mineralölen, höheren Alkoholen, modifizierten Silikonölen oder auch Polyestern eingesetzt werden. Die Verlaufsmittel sollen die Glättung der Oberfläche der Lackfilme unterstützen, hierfür können hochsiedende Lösungsmittel in geringen Mengen sowie ferner Silikonöle, die teilweise Polyester modifiziert sind und ähnliche in der Lacktechnik bekannten Hilfsmittel eingesetzt werden. Die Gesamtmenge an Netz- und Verlaufshilfsmitteln in den erfindungsgemäßen Formulierungen beträgt bis etwa 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise beträgt die Summe der diversen Netz- und Verlaufshilfsmittel etwa 3 bis 4 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanlack-Zusammensetzungen können weiterhin übliche Haftvermittler, vorzugsweise auf der Basis organofunktioneller Silane enthalten, beispielhaft erwähnt seien hier die Aminoalkylalkoxisilane, 3-Glycidyl-oxipropyl-trialkoxysilan oder auch Vinyltrialkoxysilan. Dabei sind die Alkoxygruppen in der Regel C1 bis C4-Alkoxygruppen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polyurethanlack-Zusammensetzungen lösliche Farbstoffe, Farbpigmente, Mattungshilfsmittel und andere übliche Hilfsstoffe enthalten. Bevorzugte Mattierungsmittel sind solche auf der Basis von Kieselsäure, ein besonders bevorzugtes schwarzes Farbpigment ist Ruß.

Da das Bindemittelsystem des erfindungsgemäßen Polyurethanlacks auf der Basis von wässrigen Dispersionen aufgebaut ist, gestaltet sich der Herstellungsprozeß sehr einfach, es werden die Polyurethandispersionen, die blockierte Polyisocyanatverbindung, die Netz- und Verlaufsmittel sowie die weiteren Hilfsmittel und das Wasser miteinander durch intensives Rühren vermischt und dann die Pigmente und das oder die Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens eingerührt. Dabei kann der Ruß als Farbpigment bereits als vordispersierte Rußpaste oder Rußdispersion eingetragen werden, die Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens sollen einen Teilchendurchmesser von kleiner als 10 µm, vorzugsweise 2 bis 5 µm haben, so daß eine weitere Vermahlung der pulverförmigen Bestandteile mit dem Bindemittelsystem entfallen kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der vorgenannten Polyurethanlacke zur Beschichtung von Elastomeren, insbesondere unpolaren Elastomeren wie Styrol-Butadien-Gummi oder Elastomeren auf der Basis von Ethylen-Propylen-Dien-Polymeren (EPDM) sowie anderen flexiblen Substraten, insbesondere Polyurethanen. Dabei weisen die derart beschichteten Elastomeren eine geringe Reibung gegenüber Glas, insbesondere in der Form von Glasscheiben auf. Dies erleichtert das Bewegen der beweglichen Glasscheiben in Fahrzeugen und vermindert im Vergleich zu unbeschichteten Elastomeren

außerdem Quietschgeräusche, wie sie bei unbeschichteten Rahmen im Fahrbetrieb durch geringfügige Gleitbewegungen zwischen dem (unbeschichteten) Elastomeren und anderen Fahrzeugteilen wie den Scheiben oder der lackierten Oberfläche des Rahmens auftreten können.

In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung dieser beschichteten Elastomeren wird die Polyurethanlack-Zusammensetzung unmittelbar nach dem Verlassen des Ofens auf das noch heiße vulkanisierte Elastomerprofil aufgetragen, entweder durch Sprühauftrag oder durch Pinseln, dabei verdunstet das Dispersionsmittel nahezu vollständig, so daß in diesem Fall ein separater Trocknungsschritt entfallen kann. Die anschließende Vernetzung des Polyurethanlackes auf dem Elastomeren kann durch erwärmen auf Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise auf Temperaturen von 90°C bis 180°C für 0,5 bis 15 Minuten durchgeführt werden. Dabei beträgt die Trockenfilm-Stärke des Polyurethanlackes etwa 10 bis 15 µm.

Die Erfindung soll nun anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichts-% bzw. Gewichtsteile bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Beispiele:

Aus den nachfolgend aufgeführten Bestandteilen wurde eine Polyurethanlack-Zusammensetzung hergestellt:

Rohstoff	[%]
PU-Dispersion, aliphatisch(Polycarbonat) (40 %ig)	17,00
PU-Dispersion, aliphatisch(Polyester) (36 %ig)	28,00
Benetzungshilfsmittel/Sulfobernsteinsäureester-Natrium-Salz	0,50
Kieselsäure/Mattierungsmittel-TS-100	1,50

Entschäumer/Polyester-Basis	0,10
Teflon/Polytetrafluorethylen, mittlerer Teilchendurchmesser 2-5 µm	3,00
Entblasungsmittel/Gemisch-oberflächenaktiver-Polymere	0,50
Benetzungshilfsmittel/Polyethermodifiziertes-Polydimethylsiloxan	1,00
Benetzungshilfsmittel/Polydimethylsiloxan, polyethermodifiziert	1,00
Aminofunktionelles-Polydimethylsiloxan O/W-Emulsion	2,00
1,3,5-tris[6-[[[(1Methylpropyliden)amino]oxy]carbonyl]amino]hexyl-1,3,5-triazin-2,4,6[1H,3H,5H]-trion - Isocyanat, geblockt mit Methylenehtylketoxim, Dispersion	5,00
Rußpaste (25 % Ruß) in Wasser	2,00
Wasser_vollentsalzt	38,40
Summe	100,00

Die Herstellung erfolgte in einem 2-Stufen-Verfahren mit der vorgeschalteten Herstellung einer Rußpaste und einem Rühransatz.

Eine Rußpaste wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Fettalkoholedoxilate	15,00
Entschäumer auf Weisöl-Basis, Netzmittel und Silikonen	1,00
Ruß	25,00
Wasser, vollentsalzt	59,00

Die Bestandteile der Rußpaste wurden in einem Vorbehälter eingewogen und homogen verschmischt. Dann erfolgte das Mahlen über eine Perlmühle bis der Mahlgrad unter 50 µm lag.

Herstellung des Lackes:

Die PU-Dispersionen wurden vorgelegt, dann folgte die Zugabe der Lack- und Benetzungshilfsmittel und es wurde ein Anteil des Wassers hinzugegeben. Anschließend wurde die Rußpaste hinzugegeben und es wurde weitere 15 Minuten gerührt und das Produkt über ein 50 µm-Filter filtriert. Danach erfolgt die Zugabe des PTFE-Pulvers, des Silikonharzes und der Silikonadditive.

Mit dem so hergestellten Polyurethanlack wurden die folgenden Prüfergebnisse erzielt:

Prüfergebnisse

1. Viskosität	25	mPa*s
2. Dichte 20 °C	0,98	g/ml
3. Festgehalt, 30 min 130 °C, DIN 53216	28,2	%
4. Reibbeiwert	0,25	
5. Glanzgrad	4,1	
6. Dehnung	236	%

Beschreibung der Prüfverfahren**1. Viskosität**

Bestimmung der Viskosität nach Brookfield LVT, Spindel 2, 30 Upm, 25 °C
(in Anlehnung an DIN 53019, Teil 1, Ausgabe Mai 1980)

2. Dichte

Bestimmung der Dichte in Anlehnung an DIN 51757 (Ausgabe Juni 1992)
mit
einer Spindel (Aräometer) bei 20 °C in einem 250 ml-Standzylinder

3. Festgehalt

Bestimmung des Trockenrückstandes nach DIN 53216, 30 min in 130 °C

4. Reibbeiwert

Die Prüfung dient zur Beurteilung des Reibungsverhaltens einer lackierten Gummi-Oberfläche gegenüber einem anderen Reibpartner (z.B. Glas) unter festgelegten Bedingungen.

Dazu wird eine Gummipatte mit dem Lack beschichtet (z.B. durch Sprühauftrag) und anschließend der Lackfilm getrocknet (z.B. 1 Minute 180 °C). Aus der lackierten Fläche werden 20 cm² Kreisfläche ausgestanzt.

Auf dem Geräteschlitten des Gleitfähigkeitsprüfgerätes (z.B. Fa. Erichsen Modell 603) wird eine definierte Glasscheibe (vorzugsweise Einscheibensicherheitsglas) mit doppelseitigem Klebeband befestigt und mit Isopropanol gereinigt. Auf die Glasscheibe wird der Prüfling mit der lackierten Seite gelegt und mit einem Gewicht von 200 g (Andruck-Gewicht) beschwert.

Meßuhr und Gewicht werden mit einem Zugband verbunden. Der Schleppzeiger der Meßuhr wird auf "0" gestellt, der Wahlhebel für die Geschwindigkeit auf 150 mm/min gestellt und damit die Messung gestartet. Der Prüfling wird mit einer Geschwindigkeit von 150 mm/min weggezogen und die dabei auftretende Reibungskraft mit der Meßuhr und einem Schleppzeiger registriert.

Der Reibbeiwert berechnet sich aus dem Quotienten der Gleitreibungskraft und der Anlagekraft : $\mu = FR / FN$

5. Glanzgrad

Die Messung des spiegelnden Glanzes erfolgt durch Vergleich mit einem Glanznormal.

Der Lack wird gut homogenisiert. Dann nimmt man ein entfettetes Stahlblech (150x70 mm) und legt es auf eine plane Unterlage. Eine kleine Menge Lackmischung wird auf das Blech gegeben und dann mittels Rakel, in einer Naßfilmdicke von 150 µm, über das Blech gezogen. Dann wird der Lack bei 180 °C 2 min getrocknet und 5 min abgekühlt.

Meßkopf des kalibrierten Meßgerätes (z.B. PICO_GLOSSMASTER 60° Modell 500 der Fa. Erichsen, Hemer) auf die Probe setzen, rote Messtaste drücken und halte, bis der angezeigte Meßwert konstant ist.

Die angegebenen Meßwerte sind in der Betriebsart-"Glanzmessung"- die genormten Reflektorwerte nach DIN 67530, ISO 2813 und ASTM 523.

6. Dehnung

Der auf einem Gummistreifen befindliche getrocknete Lack wird mit einer Zugprüfmaschine gedehnt, bis die ersten Risse in der Lackschicht auftreten. Der sich durch 2 Markierungen festgelegte Abstand und durch die Dehnung verändernde Abstand wird ausgemessen und ergibt nach Umrechnung die Bruchdehnung in Prozent.

In der nachfolgenden Tabelle 2 wurde der erfindungsgemäße Polyurethanlack in seinen anwendungstechnischen Eigenschaften mit gängigen Gleitlacken des Standes der Technik verglichen. Dabei wird aus den Versuchsergebnissen deutlich, daß der erfindungsgemäße Polyurethanlack in allen anwendungstechnisch wichtigen Eigenschaften sehr gute Ergebnisse zeigt während die Gleitlacke des Standes der Technik zum Teil schlechte bis sehr schlechte Ergebnisse aufweisen.

	Erfindungs gemäß	Vergleich 1	Vergleich 2	Vergleich 3	Vergleich 4
Abriebbeständigkeit	+	+	-	-	O
Reibbeiwert	+	O	+	+	+
UV-Stabilität	+	-	+	+	+
Flexibilität (RT)	+	-	+	+	+
Flexibilität (- 40 °C)	+	-	+	+	-
Alterungsbeständigkeit	+	-	-	+	+
Verarbeitung	+	O	O	-	O
VOC	+	-	O	-	-

Vergleich 1 ist ein 2-Komponenten lösungsmittelhaltiger Lack mit PTFE

Vergleich 2 ist ein 2-Komponenten wasserbasierender Lack mit PTFE

Vergleich 3 ist ein 4-Komponenten lösungsmittelhaltiger Lack mit Silicon

Vergleich 4 ist ein 2-komponentiger PU-Lack („Cuvertin 326 A/B“ Fa. Henkel)

Es bedeuten in den anwendungstechnischen Eigenschaften:

+ = sehr gut

O = akzeptabel

- = nicht in Ordnung

VOC = flüchtige organische Lösungsmittel (volatile organic compounds)

Patentansprüche

- 1.) Wässrige Polyurethanlack-Zusammensetzung zur Beschichtung von Elastomeren enthaltend
 - mindestens eine wässrige Polyurethandispersion
 - eine Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen
 - ein Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens
 - mindestens ein Netz- und Verlaufsmittel
 - ggf. übliche Haftvermittler
 - ggf. Farbstoffe und/oder Pigmente.
- 2.) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethandispersion(en) ausgewählt werden aus aliphatischen Polyester-Urethanen und/oder aliphatischen Polycarbonat-Urethanen.
- 3.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Verbesserung des Gleitverhaltens ein Polytetrafluorethylenpulver, ein Polydialkylsiloxanpulver, Emulsion eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans oder deren Mischung ist.
- 4.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit blockierten Isocyanatgruppen ausgewählt wird aus blockierten Biuretisierungs- oder Isocyanuratisierungsprodukten der folgenden cycloaliphatischen oder aliphatischen Diisocyanate:
 - 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyisocyanate sind Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-

2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C₁₂DI).

- 5.) Zusammensetzung nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß das Blockierungsmittel ausgewählt wird aus Lactamen, Aldoximen, Ketoximen, β -Dicarbonylverbindungen, Imidazolen, Hydroxamsäureestern oder Phenolen.
- 6.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Netz- und Verlaufsmittel ausgewählt werden aus organischen Lösungsmitteln, anionischen, nicht ionischen oder kationischen Tensiden, Siloxan-copolymeren oder deren Mischungen.
- 7.) Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten von Elastomeren zur Erzielung eines niedrigen Reibbeiwertes.
- 8.) Verfahren zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Elastomeroberflächen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte
 - a) ggf. Reinigen der Elastomeroberfläche
 - b) ggf. Aufbringen einer Haftvermittlerschicht auf die Elastomeroberfläche
 - c) Beschichten der Elastomeroberfläche mit einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Pinseln oder Sprühauftrag
 - d) Trocknen des beschichteten Elastomerteils bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C, vorzugsweise von 90 °C bis 180 °C für 0,5 bis 15 Minuten.
- 9.) Verwendung der beschichteten Elastomerteile gemäß Anspruch 8 zur Abdichtung von Fensterschächten für bewegliche Glasteile und/oder als Dichtungsprofile im Automobilbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/06 C08L75/06 C08G18/61 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1993-348607 XP002157985 & JP 05 255587 A (KANSAI PAINT CO LTD), 5 October 1993 (1993-10-05) abstract	1,3
A	EP 0 669 352 A (BAYER AG) 30 August 1995 (1995-08-30) page 2, line 18 - line 57 example 13	1,2
A	US 4 945 123 A (MIYAMA MASAYOSHI ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) column 1, line 54 -column 2, line 30; claims 1-4	1,8,9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2001

Date of mailing of the international search report

30/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/09010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 702 754 A (ZHONG SHENG-PING) 30 December 1997 (1997-12-30) column 2, line 65 -column 3, line 54 column 5, line 51 - line 65 examples 1,2</p>	1,2,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5255587 A	05-10-1993	JP 3026385 B	27-03-2000
EP 0669352 A	30-08-1995	DE 4406159 A	31-08-1995
		AT 174355 T	15-12-1998
		CA 2143026 A	26-08-1995
		DE 59504453 D	21-01-1999
		ES 2124444 T	01-02-1999
		JP 7247333 A	26-09-1995
		US 5569707 A	29-10-1996
US 4945123 A	31-07-1990	JP 1197533 A	09-08-1989
		GB 2215337 A, B	20-09-1989
US 5702754 A	30-12-1997	AU 699836 B	17-12-1998
		AU 4563396 A	29-08-1996
		CA 2169324 A	23-08-1996
		EP 0728487 A	28-08-1996
		FI 960595 A	23-08-1996
		JP 8317970 A	03-12-1996
		US 6099563 A	08-08-2000
		US 5869127 A	09-02-1999
		US 6048620 A	11-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09010

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/06 C08L75/06 C08G18/61 C08G18/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1993-348607 XP002157985 & JP 05 255587 A (KANSAI PAINT CO LTD), 5. Oktober 1993 (1993-10-05) Zusammenfassung</p>	1,3
A	<p>EP 0 669 352 A (BAYER AG) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 2, Zeile 18 - Zeile 57 Beispiel 13</p>	1,2
A	<p>US 4 945 123 A (MIYAMA MASAYOSHI ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 30; Ansprüche 1-4</p>	1,8,9
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

I Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 702 754 A (ZHONG SHENG-PING) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 54 Spalte 5, Zeile 51 - Zeile 65 Beispiele 1,2 -----	1,2,7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5255587 A	05-10-1993	JP 3026385 B	27-03-2000
EP 0669352 A	30-08-1995	DE 4406159 A	31-08-1995
		AT 174355 T	15-12-1998
		CA 2143026 A	26-08-1995
		DE 59504453 D	21-01-1999
		ES 2124444 T	01-02-1999
		JP 7247333 A	26-09-1995
		US 5569707 A	29-10-1996
US 4945123 A	31-07-1990	JP 1197533 A	09-08-1989
		GB 2215337 A, B	20-09-1989
US 5702754 A	30-12-1997	AU 699836 B	17-12-1998
		AU 4563396 A	29-08-1996
		CA 2169324 A	23-08-1996
		EP 0728487 A	28-08-1996
		FI 960595 A	23-08-1996
		JP 8317970 A	03-12-1996
		US 6099563 A	08-08-2000
		US 5869127 A	09-02-1999
		US 6048620 A	11-04-2000